

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306013

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00 J
		N
	7/06	7/06
	7/48	7/48
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00 A
		審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-116775

(22) 出願日 平成9年(1997)5月7日

(71) 出願人 000221111

東芝シリコーン株式会社
東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 堀江 豊

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

(72) 発明者 佐藤 彰訓

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 シリコーンエマルション及びその製造方法、並びに毛髪化粧料

(57) 【要約】

【課題】 粒子径を容易に制御し、なおかつ、得られる粒子径分布が狭く、大粒子径を有しながらエマルション安定性および配合安定性に優れたエマルションを提供する。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン(O/W型シリコーンエマルション)を製造するにあたり、ポリオルガノシロキサンと界面活性剤との混合物中に、転相点以上の水を1度に加えて混合攪拌後、残りの水を加えて希釈する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサンのO/W型シリコーンエマルジョンを製造するにあたり、ポリオルガノシロキサンと界面活性剤との混合物中に、転相点以上の水を1度に加えて混合攪拌後、残りの水を加えて希釈することを特徴とするシリコーンエマルジョンの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の製造方法で得られた、エマルジョン平均粒子径が1~100 μm であるシリコーンエマルジョン。

【請求項3】 請求項2記載のシリコーンエマルジョンを含んでなることを特徴とする毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、艶出し、消泡、離型、滑りおよび感触改良などを目的として各種分野で使用されるO/W型シリコーンエマルジョンおよびその製造方法に関する。特に、感触向上などの目的で化粧品/香粧品分野で好適に使用されるシリコーンエマルジョンおよびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】従来から、毛髪や肌に滑らかさ、艶などの感触を与える目的で、シリコーンエマルジョンが多く使用されている。シリコーンの特徴を付与させる場合、毛髪や肌に速やかに付着し、使用時に流れ落ちないものが有利であるため、特性上はエマルジョン粒子径が大きいほど優れた特性が得られると期待されるが、粒子径を大きくするとエマルジョンの安定性が低下し、さらに各種製品に配合する場合、それらとの配合安定性が著しく低下するという問題があった。エマルジョンは一般に粒子径が大きいほどその安定性が悪くなる傾向を有するが、これは粒子径を大きくしようとした場合、その粒子径分布が広くなり、さらには複数のピークを持つ粒子径分布になることが多く、このことが極端な安定性低下を引き起こしていると考えられる。そのため現在は、シリコーンエマルジョンの粒子径が1 μm 未満の比較的小粒子径のものが多く使用されている。これまでにエマルジョン粒子径を制御するには、いくつかの方法が知られている。例えば、界面活性剤の種類やHLBを選択する方法がある。この場合、使用するシリコーンに合わせて目的の粒子径のエマルジョンを得るには、現在市販されている界面活性剤の種類が多さから見ても明らかであるように、検討すべき点数が非常に多く、検討に長期間を要するという問題がある。また逆に化粧品/香粧品分野などでは、使用できる界面活性剤が限られており、それらの組み合わせだけでは十分に満足できる特性のエマルジョンを得るのが困難であるという問題があった。エマルジョンの粒子径を制御する具体的な手法としては、HLB法(Griffin, W.C.: J. Soc. Cosmet. Chem., 1:311, 1949)、液晶乳化法(鷺谷ら: 油化学, 3

0, 38, 1981)、転相乳化法(T. J. Lin, J. Soc. Cosmet. Chem., 30, 167, 976)およびD相乳化法(鷺谷ら: 日化, 1399, 1983)など種々のものが提案されている。しかしこれらの乳化法は主に1 μm 未満の小粒子径品を得るためのものであり、本発明のように大粒子径品の粒子径をコントロールするための有効な手段とはいえない。もちろん、使用する界面活性剤によっては1 μm 以上のものが得られる場合があるが、上述の安定性等の問題点があった。さらに粒子径を制御する他の方法としては、乳化時の温度を変える、乳化機の種類を変える、乳化時の攪拌速度を変えるなどにより、乳化時にかかるシエアを変える方法が考えられる。しかしこの方法では、温度や攪拌速度の正確な制御が困難な他、乳化時にかかるシエアが決して乳化系内全体に均一ではなく、例えば攪拌羽根周辺などで部分的に差が生じるため、出来上がるエマルジョンの粒子径の分布が広くなったり、複数のピークがある粒子径分布を持つものになってしまう。こうなると、エマルジョンの安定性および他材料との配合安定性が著しく低下してしまう。この傾向は特に大粒子径品ほど顕著となる。これは攪拌時にかかるシエアの小さいほどエマルジョンの粒子径は大きくなるが、小さいシエアを全体に均一にかけることが困難であるためである。また、実際の製造に際しては、製造スケールが大きいほど乳化系内全体に均一なシエアを与えることが困難になるうえ、製造装置が変わったり、スケールが変わったりすると、温度や回転数などの条件が同一であっても、異なる粒子径となる場合が多く、その都度最適な温度や回転数などの製造条件を検討する必要が生じるという問題点があった。

【0003】

【発明の目的】本発明の目的は、前記問題点を解決し、エマルジョン組成を変えることなく、その粒子径を容易に制御し、なおかつ、得られる粒子径分布が狭く、大粒子径を有しながらエマルジョン安定性および配合安定性に優れたエマルジョンを得ることにある。

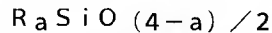
【0004】

【発明の構成】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、シリコーンと界面活性剤の混合物に転相点以上の水を1度に加えて混合攪拌後、残りの水で希釈することで粒子径分布の狭いエマルジョンが得られること、さらに、最初に加える水の量を変えることで得られる粒子径が制御できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ポリオルガノシロキサンと界面活性剤との混合物中に、転相点以上の水を1度に加えて混合攪拌後、残りの水を加えて希釈することを特徴とするシリコーンエマルジョンの製造方法、及び該製造方法で得られた、エマルジョン平均粒子径が1~100 μm であるシリコーンエマルジョン、並びに該シリコーンエマルジョンを含ん

でなる毛髪化粧料に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられるポリオルガノシロキサンは、従来公知のものが使用できる。例えば、一般式



(ここでR は置換又は非置換の1価炭化水素基、a は4未満の正の数を示す)で示されるものが例示される。式中R は置換または非置換の1価炭化水素基であり、同一であっても、複数の種類のものであっても良く、例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基、デシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、2-メチルフェニルエチル基などのアラルキル基、3-アミノプロピル基、2-アミノエチル-3-アミノプロピル基などのアミノ含有基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン基などのポリオキシアルキレン基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのフッ素含有基などが例示される。これらは、使用される目的、用途にあったものを選ぶことができ、例えば毛髪化粧料では、髪へのサラサラ感付与を目的とする場合はメチル基が好ましく、しっとり感付与効果や密着性向上の目的ではアミノ基含有基が好ましく、艶向上の目的ではアリール基が好ましいといった様に、種々のR を選ぶことができる。またa は4未満の正の数であり、乳化のし易さや得られるシロキサンの有用性などから、1.0~2.5 が好ましい。使用するポリオルガノシロキサンは1種であっても複数種であっても良い。例えば、毛髪に優れた感触を与えることに加え、キューティクル保護効果を持つ粘度が百万cSt を越えるポリジメチルシロキサンなどは、そのものの単体では毛髪への広がりが悪く、これを補うために例えば数百cPのポリジメチルシロキサンを併用することが一般に行われている。また、数百cSt のポリジメチルシロキサンの代わりに、例えばイソパラフィン系溶剤を用いていることもある。もちろん、この場合も本発明の製造方法は適用できる。本発明の製造方法においては、粒子径分布が小さく、安定性の良好なエマルションが効率よく得られ、また得られるエマルション組成物においては、毛髪化粧料に使用した場合に毛髪への良好な感触の付与や良好なキューティクル保護効果の付与が行われることから、粘度が10,000~100,000,000cSt、特に50,000~50,000,000cSt のポリジメチルシロキサンを用いることが好ましい。

【0006】本発明に用いられる界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤のいずれでもよい。ノニオン系界面活性剤としては、モノラウリン酸グリセリル、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリルのようなグリセリン脂肪酸エステル；同様の脂肪酸残基を有するポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレ

ングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；オキシエチレン・オキシプロピレン共重合体；ならびにポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが例示される。アニオン系界面活性剤としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ミリスチルベンゼンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム；ブチルナフチルスルホン酸ナトリウムのようなアルキルナフチルスルホン酸ナトリウム；ポリオキシエチレンオクチルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレンデシルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレンエイコシルエーテル硫酸エステルナトリウムのようなポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム塩；ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムのようなポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル硫酸エステルナトリウム塩などが例示される。カチオン系界面活性剤としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、牛脂トリメチルアンモニウムクロリド、ヤシ油トリメチルアンモニウムクロリド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、デシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリドのような第四級アンモニウム塩が例示される。これらの界面活性剤は、通常、同一系統または異なる系統の2種以上のものが併用できる。本発明の製造方法においては、粒子径分布が狭く、安定性の良好なエマルションが得られ、また得られるエマルション組成物においては、毛髪化粧料に使用した場合に毛髪への良好な感触の付与が行われることから、少なくともノニオン系界面活性剤を1種類以上含有するものを使用することが好ましく、特にノニオン系界面活性剤のみを使用することが好ましい。ノニオン系界面活性剤としては、前述したものの中でも、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましく使用される。界面活性剤は、ポリオルガノシロキサン 100重量部に対して、1~30重量部が使用される。これは、1重量部未満であると乳化が十分にできず、一方、30重量部を越えると得られるエマルションを使用す

る場合に、シリコン本来の特性が界面活性剤の量が多いために十分発揮されないことがあるためである。好ましくはポリオルガノシロキサン 100重量部に対して、2～20重量部、特に好ましくは5～15重量部使用される。

【0007】従来は、通常、O/W型エマルジョンを調製する場合、油相成分と界面活性剤を必要に応じて加熱して混合し、ここに水を徐々に加えながら、さらに混合して得られる。この場合必要に応じてコロイドミル、ホモミキサー、加圧ホモジナイザーなどの乳化機を使用する。例えば、従来技術として前述した転相乳化法では、油相成分と界面活性剤の混合物に水を徐々に加えていく。まず、W/O型を経由したのち、D相を形成させる。D相は、界面活性剤相とも呼ばれ、油と水が界面活性剤のラメラ相によってサンドイッチ型に配列した液晶相であり、ここで、外観上は透明性が出てくる。通常この点を転相点としている。この液晶相では、油滴は無限に細かく分散した状態となり、ここでさらに水を加え、O/Dエマルジョンを形成させる。この時、分散相である油相に影響することなく連続相がD相となる。さらに水を加えてO/W型エマルジョンを作る。こうすることで、油滴が微細に分散したO/W型エマルジョンが得られる。この方法では徐々に水を加えていき、各段階毎に乳化系内を均一とすることで、均一な小粒子径のO/W型エマルジョンを得ようとするものであり、すなわち、注水回数は3回以上、実際には通常5～10回となる。この場合、その都度、系内を均一にするため、十分な攪拌が必要となり、製造に長時間を要する。また、D相は通常硬いゲル状物で、均一とさせるには高い攪拌効率と大きな動力が必要となり、被乳化物が高粘度なほど、系内を均一にすることが困難となる。この場合、部分的に攪拌不十分なところが存在し易く、結果的に粒子径がばらつく。こうしたことがあるため、装置やスケールが変わると得られるエマルジョンの粒子径分布が変化し易く、制御が難しいという問題がある。尚、転相点となる水の量は、予め油相成分と界面活性剤の混合物に、一定温度に保った状態で水を少量加えて攪拌することを繰り返してゆき、内容物の透明性が最も高い点を転相点として評価する、などの方法で測定することができる。

【0008】本発明では、油相成分と界面活性剤の混合物に転相点以上の水を1度に加えることを特徴とするが、この注水量は前記のD相となる量以上である。使用する油相成分や界面活性剤によって、D相が形成される水の量が変化するので、例えば油相成分に対する注水量を規定するなどの限定は困難である。本発明では、転相点の水量を基準として、その量の1～5倍量の水を初回注水する。これは、1倍未満であると、希釈水を添加しても、油相成分と界面活性剤と水の混合物が均一に分散出来なかったり、分散するために長時間を要するためである。また、5倍量以上の水を初回に注水すると、やはり油相成分と界面活性剤の混合物が水に分散出来なかつ

たり、分散するために長時間を要するためである。注水工程と希釈工程の両方で容易に分散し、かつ均一な粒子径分布を得るためには、好ましくは1.1～3倍量、特に好ましくは1.5～2倍量の水量である。本発明によれば、得られる粒子径は、転相点の水量を注水した後、希釈水を加えると小さなものとなり、また転相点以上の水を1度に注水すると、その量が大きくなるに従って、得られる粒子径は徐々に大きくなる。即ち、初回注水量を変えることで得られるエマルジョンの粒子径を制御することが可能となる。本発明においては、基本的には、水を2回に分けて注水するだけであるので、製造工程を短縮できる。また、硬いゲル相を形成させないため、系内を均一に混合し易い。即ち、装置やスケールの影響を受けにくい。この方法は、製造工程数が少なく、装置やスケールの影響を受けにくいことから、バッチ式製造はもちろん連続製造する場合にも適した方法である。

【0009】本発明のエマルジョンの製造方法においては、前述したようにポリオルガノシロキサンをイソパラフィン系溶剤を併用して乳化を行ってもよく、このように併用して配合してもよい材料としては、得られるエマルジョンを例えば毛髪化粧料に使用した場合に、ポリオルガノシロキサンを希釈して濡れ広がり性を与えるなどの目的で、ヘキサン、ヘプタンなどのパラフィン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、イソヘプタン、イソオクタンなどのイソパラフィン系溶剤、クロロホルムなどの塩素系溶剤、エステル系溶剤、グリコール系溶剤など種々の溶剤類が例示される。また得られるエマルジョンの消泡目的でシリカ粉末を、またチクソ性付与目的でゼオライトなどの固体粉末を、艶向上目的でカルナバワックスなどのワックス類など、さらにp-ヒドロキシ安息香酸プロピル、安息香酸ナトリウム、クエン酸、サリチル酸などの防腐剤、アルギン酸、アラビアゴム、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、陽イオン変性エーテル化セルロース、ヒドロキシプロピルデン粉、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリドン、ベントナイトなどの増粘剤なども併用できる。これらをポリオルガノシロキサンと併用した場合も本発明の製造方法は適用できる。

【0010】本発明の製造方法により得られるエマルジョンは、粒子径分布が単分散で狭いという特徴があり、またエマルジョンの安定性に優れるという特徴がある。そのため化粧品などの材料として使用した場合に、得られる化粧品の保存性に優れるという有用性がある。本発明の製造方法では、一般に平均粒子径が0.1～200 μm のエマルジョンが効率よく得られるが、これまで安定性の良好なものを得るのが困難であった比較的大きな粒子径のもの、例えば1～100 μm 、特に3～80 μm のものが効率よく得られるという特徴がある。本発明の製造方法により得られるこのような粒子径の大きいエマルジョンは、その安定性に優れるだけでなく、化粧料などに配

合した場合にシリコン本来の優れた特性が発揮されるという特徴がある。

【0011】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、粒子径分布の狭い、安定性の良好なシリコンエマルションが得られ、特にこれまで製造が困難であった粒子径の大きい安定性の良好なシリコンエマルションが得られるという特徴がある。さらにエマルションの粒子径を制御するのが容易であり、また装置の種類やスケールによる影響を受けにくく、従来の製造方法よりも短縮された製造工程で実施できるという特徴がある。

【0012】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。なお実施例中において「%」は「重量%」を表す。また粘度は25℃における値を示す。表1に実施例で使用したエマルションの組成を示す。またエマルションの粒子径は以下に示す方法により測定した。また各エマルション組成において、70℃での転相点を以下に示す方法により測定した。ここで得られた転相点水量を表1に示す。

【0013】

【表1】

成 分	組成-1	組成-2	組成-3	組成-4
ポリジメチルシロキサン1	36%	36%	44%	—
ポリジメチルシロキサン2	—	—	—	60%
ポリジメチルシロキサン3	24%	24%	30%	—
アミノ基含有シロキサン	—	6%	—	—
ノニオン系界面活性剤1	1.2%	1.8%	—	1.5%
ノニオン系界面活性剤2	—	1.1%	1.5%	—
ノニオン系界面活性剤3	3.8%	3.1%	—	2.0%
ノニオン系界面活性剤4	—	—	—	2.5%
カチオン系界面活性剤1	—	—	0.5%	—
水	35%	28%	24%	34%
転相点水量	7%	7%	5%	9%

【0014】

注)

ポリジメチルシロキサン1：200cStポリジメチルシロキサン

ポリジメチルシロキサン2：10万cSt ポリジメチルシロキサン

ポリジメチルシロキサン3：2000万cSt ポリジメチルシロキサン

アミノ基含有シロキサン：1000cSt、窒素原子含有量 0.9%の2-アミノエチル-3-アミノプロピル基含有ポリジメチルシロキサン

ノニオン系界面活性剤1：ポリオキシエチレン (23) ラウリルエーテル

ノニオン系界面活性剤2：ポリオキシエチレン (6) ラウリルエーテル

ノニオン系界面活性剤3：ポリオキシエチレン (55) モノステアレート

ノニオン系界面活性剤4：ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート

カチオン系界面活性剤1：セチルトリメチルアンモニウムクロライド

・エマルション粒子径測定

コールター社製、LS型（測定原理：レーザー回折／散乱テクノロジー）を使用した。得られた結果から、平均粒子径、最頻粒子径および平均粒子径／最頻粒子径を確認した。なお粒子径分布の広がり率は平均粒子径／最頻粒子径の比率で判定した。即ち、この比率が1に近いほど分布が単分散で狭いと判断した。

・転相点水量の測定

シロキサン成分と活性剤成分を70℃で加熱下攪拌後、水

を1%量づつ加え攪拌を繰り返した。この時、内容物の透明性が最も高い点を目視判定し、その時の注水量を転相点水量とした。

【0015】実施例1

エマルション組成-1を合計 100g となる様に各成分を用いた。200cc フラスコ中に、ポリジメチルシロキサン1の36gとポリジメチルシロキサン3の24gの混合物を入れて70℃に加熱した。この後も70℃の加熱は全量の水を加えるまで継続した。ここに、ノニオン系界面活性剤

1の1.2gとノニオン系界面活性剤3の3.8gを加え、金属ヘラを用いて手攪拌した。70℃の加熱を維持したまま、約5分間攪拌を続けたところ、ノニオン系界面活性剤が溶解し、ポリジメチルシロキサンと混合された。ここに初回注水として水を8g加え、さらに攪拌を続けた。約10分間攪拌を続け、透明性のあるゲル状物を得た。次に、希釈水として残りの水27gを加え、70℃の加熱を止めて放冷しながら、約10分間攪拌して乳白色のエマルションを得た。このエマルションの平均粒子径、最頻粒子径および平均粒子径/最頻粒子径を表2に示す。

実施例2

初回注水量を10g、希釈水量を25gとした以外は実施例1と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な若干透明性のある乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルションが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

実施例3

初回注水量を12g、希釈水量を23gとした以外は実施例1と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な若干透明性のある乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルションが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

実施例4

初回注水量を15g、希釈水量を20gとした以外は実施例1と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルションが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

実施例5

初回注水量を18g、希釈水量を17gとした以外は実施例1と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルションが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

実施例6

初回注水量を22g、希釈水量を13gとした以外は実施例1と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルションが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

実施例7

エマルション組成-1を合計1500gとなる様に各成分を用いた。2リットル容器を備えたアジホモミキサー（特殊機化（株）製）に、ポリジメチルシロキサン1の540gとポリジメチルシロキサン3の360gの混合物を入れて70℃に加熱した。この加熱は希釈水添加まで続けた。またパドルミキサーの回転数を60rpmとして攪拌を続けた。この攪拌条件は最終エマルション抜き出しまで続けた。ここにノニオン系界面活性剤1の18gとノニオン系界面活性剤3の48gを加え、約20分間攪拌を続け、ノニオン系界面活性剤を溶解し、ポリジメチルシロキサンと混合した。ここに初回注水として水を225g加え、さらに攪拌を続けた。約20分間攪拌を続け、透明性のあるゲ

ル状物を得た。次に希釈水として残りの水300gを加え、約20分間攪拌して乳白色のエマルションを調製し、実施例1と同様に評価した。なお、この実施例7は、実施例4の装置変更およびスケールアップしたものとなる。

実施例8

パドルミキサーの回転数を15rpmにした以外は、実施例7と同様に操作して乳白色のエマルションを調製し、同様に評価した。

【0016】比較例1

エマルション組成-1を合計100gとなる様に各成分を用いた。200ccフラスコ中に、ポリジメチルシロキサン1の36gとポリジメチルシロキサン3の24gの混合物を入れて70℃に加熱した。この後も70℃の加熱は全量の水を加えるまで継続した。ここにノニオン系界面活性剤1の1.2gとノニオン系界面活性剤3の3.8gを加え、金属ヘラを用いて手攪拌した。70℃の加熱を保持したまま、約5分間攪拌を続け、ノニオン系界面活性剤を溶解し、ポリジメチルシロキサンと混合した。ここに初回注水として水を2g加えて約10分間攪拌を続けた。さらに水2gを加えて10分間攪拌する操作を2回繰り返した。ここで、これまで粘稠な乳白色オイル状であったものが、透明なゲル状物となった。さらに水2gを加えて10分間攪拌する操作を8回繰り返し、次に希釈水として水の13gを加え、70℃の加熱を止めて放冷しながら攪拌を続けて乳白色のエマルションを調製し、実施例1と同様に評価した。

比較例2

初回注水した後の攪拌終了後、70℃の加熱を止めた以外は、比較例1と同様に操作してエマルションを調製し、同様に評価した。

比較例3

エマルション組成-1を合計1500gとなる様に各成分を用いた。2リットル容器を備えたアジホモミキサー（特殊機化（株）製）に、ポリジメチルシロキサン1の540gとポリジメチルシロキサン3の360gの混合物を入れて70℃に加熱した。この加熱は希釈水添加まで続けた。またパドルミキサーの回転数を60rpmとして攪拌を続けた。この攪拌条件は最終エマルション抜き出しまで続けた。ここにノニオン系界面活性剤1の18gとノニオン系界面活性剤3の48gを加え、約20分間攪拌を続け、ノニオン系界面活性剤を溶解させ、ポリジメチルシロキサンと混合した。ここに初回注水として水の30gを加えて約20分間攪拌を続けた。さらに水30gを加えて20分間攪拌する操作を2回繰り返した。ここで、これまで粘稠な乳白色オイル状であったものが、透明なゲル状物となった。ここに水30gを加えて20分攪拌する操作を8回繰り返し、次に希釈水としての水の195gを加え、70℃の加熱を止めて放冷しながら攪拌を続けて乳白色のエマルションを調製し、実施例1と同様に評価した。なお、この

比較例3は、比較例1の装置変更およびスケールアップしたものとなる。

比較例4

パドルミキサーの回転数を15rpmとした以外は、比較例3と同様に操作してエマルジョンを調製し、同様に評価した。

比較例5

初回注水量を4g、希釈水量を31gとした以外は実施例1と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な若干透明性のある乳白色液体が得られたが、希釈水添加後攪拌では希釈水がなじまず、乳白色のエマルジョンを得ることができなかった。

【0017】実施例9

エマルジョン組成-2を合計100gとなる様に各成分を用いた。200ccフラスコ中に、ポリジメチルシロキサン1の36gとポリジメチルシロキサン3の24gおよびアミノ基含有シロキサンの6gの混合物を入れて70℃に加熱した。ここにノニオン系界面活性剤1の1.8gとノニオン系界面活性剤2の1.1gおよびノニオン系界面活性剤3の3.1gを加え、金属ヘラを用いて手攪拌した。約5分間攪拌を続け、ノニオン系界面活性剤を溶解させ、ポリジメチルシロキサンと混合した。ここに初回注水として水8gを加え、さらに攪拌を続けた。約10分間攪拌を続けたところ、透明性のあるゲル状物となった。次に、希釈水として残りの水20gを加えて約10分間攪拌し、乳白色のエマルジョンを調製し、実施例1と同様に評価した。

実施例10

初回注水量を20g、希釈水量を8gとした以外は実施例9と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルジョンが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

実施例11

エマルジョン組成-3を合計100gとなる様に各成分を

用いた。200ccフラスコ中に、ポリジメチルシロキサン1の44gとポリジメチルシロキサン3の30gの混合物を入れ、ここにノニオン系界面活性剤2の1.5gとカチオン系界面活性剤2の0.5gを加え、金属ヘラを用いて手攪拌した。約5分間攪拌を続けて混合を行った。ここに初回注水として水を6g加え、さらに攪拌を続けた。約10分間攪拌を続けたところ、透明性のあるゲル状物となった。次に希釈水として残りの水18gを加えて約10分間攪拌し、乳白色のエマルジョンを調製して、実施例1と同様に評価した。

実施例12

初回注水量を15g、希釈水量を9gとした以外は実施例11と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルジョンが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

実施例13

エマルジョン組成-4を合計100gとなる様に各成分を用いた。200ccフラスコ中に、ポリジメチルシロキサン2の60gを入れて70℃に加熱した。ここにノニオン系界面活性剤1の1.5gとノニオン系界面活性剤3の2g、およびノニオン系界面活性剤4の2.5gを加え、金属ヘラを用いて手攪拌した。約5分間攪拌を続けて混合を行った。ここに初回注水として水を10g加え、さらに攪拌を続けた。約10分間攪拌を続けたところ、透明性のあるゲル状物となった。次に希釈水として残りの水24gを加え約10分間攪拌し、乳白色のエマルジョンを調製して、実施例1と同様に評価した。

実施例14

初回注水量を15g、希釈水量を19gとした以外は実施例13と同様に操作した。初回注水、攪拌後に粘稠な乳白色液体が得られ、最終的には乳白色のエマルジョンが得られた。粒子径等の評価結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

No	平均粒子径 (μm)	最頻粒子径 (μm)	平均粒子径/最頻粒子径
実施例1	1.64	1.59	1.03
実施例2	2.56	2.54	1.01
実施例3	3.25	3.14	1.04
実施例4	3.75	3.69	1.02
実施例5	5.99	6.45	0.92
実施例6	6.43	7.08	0.91
実施例7	3.65	3.45	1.06
実施例8	3.82	3.70	1.03
比較例1	5.51	4.71	1.17
比較例2	1.60	1.51	1.06
比較例3	3.64	3.57	1.02
比較例4	7.81	15.1	0.52
実施例9	1.78	1.81	0.98
実施例10	7.34	7.59	0.97
実施例11	21.5	22.5	1.09
実施例12	46.4	42.8	1.08
実施例13	11.4	10.3	1.11
実施例14	55.8	54.9	1.03

【0019】実施例1～6は初回の注水量を変えたものであるが、得られる粒子径は変化し、またその分布は小さいものであった。また、実施例7は実施例4と同一配合で、装置およびスケールを変更したが、得られる粒子径分布は同様であった。さらに、実施例8は、実施例7と同装置、スケールながら攪拌の回転数を変えたが、やはり得られる粒子径分布は同様であった。これに対して、比較例1と2では、乳化温度で得られる粒子径は変化するものの、温度の高い比較例1では、分布は広がった。また、比較例3は比較例1と同一配合、同一温度で、装置およびスケールを変更したが、得られた粒子径は小さくなった。さらに、比較例4は、比較例3と同装置、スケールながら攪拌の回転数を変えたが、得られた粒子径は大きく、その分布は極端に広がった。また実施例9～14では、界面活性剤やポリオルガノシロキサンが異なる系でも、初回注水量を変えることで、粒子径を変えることができ、その粒子径分布は比較的狭いものであった。

【0020】以下に本発明のエマルジョンを化粧料に使用した場合の実施例を示す。

実施例15（ヘアセット組成物）

実施例1で調製したエマルジョンを使用して、以下の組成のヘアセット組成物を調製し、評価した。結果を表3に示す。

・組成

シリコーンエマルジョン（実施例1）	5.0 %
ヒドロキシエチルセルロース	0.2 %
エチルアルコール	10.0 %
香料	0.2 %
イオン交換水	84.6 %

・評価方法

<しなやかさ>長さ25cmの毛髪2gにヘアセット組成物4gを20cmの距離から均一に塗布したのち、乾燥前に市販のくしで毛並みを揃え、この毛髪を40℃の温風で60分間かけて乾燥し、以下に示す評価基準に従って評価した。

○ … 手で触れるとごわつきがなく、自然な感触である。

△ … 手で触れると少しごわつきがある。

× … 手で触れるとごわつきがひどく、かたい感触がある。

<なめらかさ>長さ25cmの毛髪2gにヘアセット組成物4gを20cmの距離から均一に塗布したのち、この毛髪を40℃の温風で60分間かけて乾燥し、市販のくしを用いてそのくし通りの状態を以下に示す評価基準に従って評価した。

○ … ひっかかりがなく、くしがなめらかに通る。

△ … ひっかかりはあるが、くしを通すことができる。

× … くしが通らない。

<セット保持力>長さ25cmの毛髪2gにヘアセット組成物4gを20cmの距離から均一に塗布したのち、この毛髪を外径1.2cmのカーラーに巻き、40℃の温風で60分間かけて乾燥した。その後、カーラーから毛髪をはずし、温度30℃、相対湿度80%の雰囲気中に垂直に吊した直後の長さ(L1)と1時間放置後の長さ(L2)を測定し、カールリテンションを次式から算出した。

$$\text{カールリテンション}(\%) = (25 - L2) / (25 - L1) \times 100$$

尚、カールリテンションが60%以上のものを合格(表中、「○」印)、また60%未満のものを不合格(表中、「×」印)とした。

【0021】実施例16

実施例4で調製したエマルジョンを使用した他は、実施例15と同様にヘアセット組成物を調製し、評価した。結果を表3に示す。

実施例17

実施例7で調製したエマルジョンを使用した他は、実施例15と同様にヘアセット組成物を調製し、評価した。結

果を表3に示す。

実施例18

実施例9で調製したエマルジョンを使用した他は、実施例15と同様にヘアセット組成物を調製し、評価した。結果を表3に示す。

実施例19

実施例11で調製したエマルジョンを使用した他は、実施例15と同様にヘアセット組成物を調製し、評価した。結果を表3に示す。

比較例6

比較例1で調製したエマルジョンを使用した他は、実施例15と同様にヘアセット組成物を調製し、評価した。結果を表3に示す。

比較例7

比較例4で調製したエマルジョンを使用した他は、実施例15と同様にヘアセット組成物を調製し、評価した。結果を表3に示す。

【0022】

【表3】

	実 施 例					比較例	
	15	16	17	18	19	6	7
しなやかさ	○	○	○	○	○	×	○
なめらかさ	○	○	○	○	○	△	△
セット保持力	○	○	○	○	○	○	×

【0023】実施例20、比較例8(シャンプー組成物)
実施例1または比較例1で調製したエマルジョンを使用

・組成

シリコーンエマルジョン(実施例1または比較例1)	3.0 %
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	15.0 %
ラウリン酸ジエタノールアミド	5.0 %
香料	0.2 %
イオン交換水	76.8 %

実施例1のエマルジョンを使用したシャンプー組成物(実施例20)は、髪へ良好なつやを与え、さっぱりとした感触を付与することができ、かつ安定性も良好であった。これに対して、比較例1のエマルジョンを使用した

して、以下の組成のシャンプー組成物を2種類調製し、評価した。

シャンプー組成物(比較例8)は、やや良好程度の感触を付与することができるものの、髪へのつやの付与や安定性が不十分であった。